

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-297333**
(43)Date of publication of application : **05.12.1988**

(51)Int.Cl. **C07C 31/36**
B01J 31/02
C07C 29/136

(21)Application number : **62-131638** (71)Applicant : **ASAHI CHEM IND CO LTD**
(22)Date of filing : **29.05.1987** (72)Inventor : **FURUNO MEGUMI**
KIDO TOSHIRO
IMAMORI NOBUAKI
YAMAGATA HIROSHI

(54) PRODUCTION OF 1,3-DICHLORO-2-PROPANOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To advantageously obtain the titled compound useful as a precursor for epichlorohydrin (raw material for epoxy resin and synthetic rubber), by reacting 1,3-dichloroacetone with isopropanol in the presence of aluminum isopropoxide.

CONSTITUTION: (A) 1,3-Dichloroacetone is reacted with (B) isopropanol in the presence of (C) aluminum isopropoxide in the molar ratio of the component B to the component A of 0.01W1 at 20W85°C or (i) acetone, monochloroacetone or a mixture thereof is reacted with chlorine in a nonaqueous system in the presence of iodine chloride and lithium chloride so that acetone is chlorinated with chlorine, (ii) then the formed component A is reacted with the component B in the presence of the component C and converted into the titled component and acetone and (iii) acetone is separated and returned to the process (i) to give the titled compound from the raw materials under mild conditions in high selectivity and efficiently.

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-297333

⑤Int.Cl.¹C 07 C 31/36
B 01 J 31/02
C 07 C 29/136

識別記号

101

府内整理番号

7457-4H
Z-7158-4G
A-7457-4H

④公開 昭和63年(1988)12月5日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

③発明の名称 1, 3-ジクロル-2-プロパンオールの製造法

①特願 昭62-131638

②出願 昭62(1987)5月29日

⑦発明者 古野 恵 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦発明者 木戸 敏郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦発明者 今森 信秋 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦発明者 山形 弘 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑦出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明細書

1. 発明の名称

1,3-ジクロル-2-プロパンオールの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 1,3-ジクロルアセトンとイソプロパンオールとをアルミニウムイソプロポキシドの存在下に反応させることを特徴とする1,3-ジクロル-2-プロパンオールの製造法

(2) 1,3-ジクロルアセトンに対するアルミニウムイソプロポキシドのモル比が0.01~1であり、反応温度が20~85°Cであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の1,3-ジクロル-2-プロパンオールの製造法

(3) <a>アセトンを塩素で塩素化して、1,3-

ジクロルアセトンにする工程、<a>で生成した1,3-ジクロルアセトンとイソプロパンオールとをアルミニウムイソプロポキシドの存在下に反応させて、1,3-ジクロル-2-プロパンオールとアセトンに転換する工程

<c>で生成したアセトンを分離し、これを<a>の塩素化工程に戻す工程からなることを特徴とするイソプロパンオールから1,3-ジクロル-2-プロパンオールを製造する方法。

(4) アセトンの塩素化工程が非水系で塩化沃素と塩化リチウムを触媒とする、アセトン、モノクロルアセトンもしくはそれらの混合物と塩素との反応であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の1,3-ジクロル-2-プロパンオールの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は1,3-ジクロル-2-プロパンオール(以下、DCPと略す)の製造法に関する。更にはイソプロパンオールを出発原料とするDCPの製造法に関する。

DCPは苛性アルカリや石灰乳によつて容易にエピクロルヒドリンに変化するので、エポキシ樹脂や合成ゴムの原料であるエピクロルヒドリンの

前駆体として有用である。

(従来の技術とその問題点)

(1) ケトシ類やアルデヒド類を還元すればアルコール類が得られるが、それらが炭素と炭素の二重結合や炭素と塩素の結合を含むときは、その部分の還元も起きやすいので、カルボニル基部分のみを選択的に水酸基に還元することは、それほど容易ではない。USP-2779,801には炭素の二重結合を含むアクロレインをアルミニウムアルコキシドを触媒としてアリルアルコールに還元する方法が提示されている。しかし、1,3-ジクロルアセトン(以下、DCAと略す)のカルボニル基を選択的に還元してDCPを得る方法については未だ有効なものは知られていない。

本発明者等はDCAからDCPを効率よく得る目的で、その方法について種々検討を重ねた結果、特許請求の範囲第(1), (2)項記載の発明に到達した。

(II) エピクロルヒドリンの前駆体であるDCPも

(2) DCAに対するアルミニウムイソプロポキシドのモル比が0.01~1であり、反応温度が20~85°Cであることを特徴とする前記第(1)項に記載のDCPの製造法。

(III) (3) <a>アセトンを塩素で塩素化してDCAにする工程

<c>で生成したDCAとイソプロパノールとをアルミニウムイソプロポキシドの存在下に反応させて、DCPとアセトンに転換する工程

<c>で生成したアセトンを分離し、これを<a>の塩素化工程に戻す工程からなることを特徴とするイソプロパノールからDCPを製造する方法。

(4) アセトンの塩素化工程が非水系で塩化沃素と塩化リチウムを触媒とする、アセトン、モノクロルアセトンもしくはこれらの混合物と塩素との反応であることを特徴とする前記第(3)項記載のDCPの製造法。

を提供する。

しくは2,3-ジクロルプロパノールは現在、ブロビレンを高温で塩素化してアリルクロライドとし、これを更に塩素と水でクロルヒドリン化して製造されている。しかし、この方法ではブロビレンの熱塩素化工程での収率が低いために出発原料からジクロルプロパノールに到るまでの総合収率は著しく低下してしまう欠点がある。イソプロパノールの直接塩素化によつてDCPを得ようとする試みは、イソプロパノールの水酸基が塩素化されるために未だ実用的な意味で成功していない。

本発明者等はイソプロパノールを出発原料として、温和な反応条件によつてDCPを効率よく得る目的についても種々検討した結果、特許請求の範囲(3), (4)項記載の発明に到達した。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は

(I) (1) DCAとイソプロパノールとをアルミニウムイソプロポキシドの存在下に反応させることを特徴とするDCPの製造法。

まず発明(I)について説明する。

この発明は前記(I)の(1), (2)に記載の通り、DCAをイソプロパノールとアルミニウムイソプロポキシドによつて還元することを特徴とするDCPの製造法である。この反応はDCAに対するアルミニウムイソプロポキシドのモル比が0.01~1、好ましくは0.01~0.2のとき、反応温度が20~85°C、好ましくは25~60°Cであるときに効率よくDCPが得られる。反応の進行と共にアセトンの生成とイソプロパノールの減少が認められるので、この反応はアルミニウムイソプロポキシドの触媒作用によつてイソプロパノールの水素原子がDCAへ移動して、DCAをDCPに変換するものと推定される。触媒であるアルミニウムイソプロポキシドの濃度が1より高くなると反応速度は大きくなるが、原料や生成物の分解等の副反応が起りやすく、DCPの収率が悪くなる。触媒量が0.01より少ないときは、反応速度が遅くなり経済的でない。反応温度は20°Cより低くしてもDCPへの反応選択性の改善は認められない。

し、85℃より高くする場合はむしろ反応選択性の低下が起る傾向にある。また温度が低いときは触媒の溶解度が下がり反応速度に制限が生じまた温度が高いときは反応系の圧力が上昇し、工学的な制約も増し得策でない。DCAにに対するイソブロバノールの量はモル比で通常1~5.0、好ましくは1~2.0が用いられる。イソブロバノールの量が少ないとときは、触媒やDCAの溶解量が制限されるが、その時は反応系に四塩化炭素やクロロホルム等の溶剤を添加してもよい。反応の進行によつて副生するアセトンはこれらの溶解度を高める。触媒のアルミニウムイソブロボキシドは水分によつて分解し、その分解生成物は更にDCAやDCPの分解等の副反応を誘発するので、還元反応中は系内への水分の混入を極力低減する必要がある。反応系中の水分モル数は触媒モル数の2.0%以下、好ましくは5%以下、DCAモル数の0.5%以下にする時に特に好ましい結果が得られる。

次に発明(I)について説明する。

した後、上述の触媒を用いてDCAに変換することも可能である。触媒作用を示す塩化沃素は直接そのままの形で供給してもよいが、沃素を反応系内で塩素と反応させて形成させてもよい。塩素化工程(a)の原料アセトンは工程(b)で生成するアセトンを分離することによつて得られる。工程(c)の分離は通常、工程(b)で得られた反応液を蒸留することによつて達成される。工程上の損失等によつて部分的に不足するアセトンは工程外より補給される。

(発明の効果)

本発明(I)の方法によれば、DCAから温和な反応条件によつて高選択性でDCPを得ることができるので、その工業的な利用価値は極めて高い。

また、本発明(I)の方法に従えば、実質的にイソブロバノールと塩素を出発原料として、DCPを温和な反応条件で製造することができる。しかも実施例及び参考例で後述するように、工程(a)の反応も工程(b)の反応もいずれも目的物への反応選択性が高いので最終的に高収率でDCPを得ること

この発明は前記(I)の(3)、(4)に記載の通りである。プロボキシドは水分によつて容易に分解するので、工程(b)の反応は原料等から極力水分が混入がしないように行なう必要がある。従つて、(a)のアセトンの塩素化も非水系で行なうことが望ましい。アセトンを塩素で単純に二塩化物まで塩素化すると一般にDCAよりも1.1-ジクロルアセトン(以後、1.1-DCAと略す。)の方が多く生成する。公開特許公報昭54-13051にはアセトンから、高選択性でDCAを得る方法が提案されており、それによると沃素含有促進剤を使用して、水の存在を必須条件とする反応が行なわれている。本発明等はこれらの従来技術を更に発展させて、非水系でも塩化沃素と塩化リチウムの存在下でアセトン、モノクロルアセトンもしくはそれらの混合物と分子状塩素から高収率でDCAを得る条件を確立した。また、この反応も常温から80℃位までの温度範囲で達成できる。この場合、アセトンから直接、DCAを得てもよいが、アセトンを一旦、常用の方法によつてモノクロルアセトンに

ができる。

(実施例)

実施例又は参考例の文中に単に%及び部とあるのは各々モル%、モル部数を示す。また単に選択性とあるのは変化したDCAの内、DCPに変換した割合を示す。またDCA中の水分は全て10重量ppm以下であつた。

実施例1

水分が3.0重量ppmのイソブロバノールの4.5部に触媒としてアルミニウムイソブロボキシドの1.0部を加え、更にこれにDCAの1.0部を加え、50℃で4時間攪拌し、反応させた。反応液を室温まで下げ、分析のため水を加えて触媒を分解し無水芒硝で脱水した後、ガスクロマトグラフィーによつて反応液の組成分析を行なつた。DCAの変化率は96.8%であつた。DCPへの選択性は72.3%であつた。DCAの変化量と等モルのアセトンの生成が認められた。

実施例2

水分を6.0重量ppm含むイソブロバノールの

10.5部に触媒としてアルミニウムイソプロポキシドの0.2部を加え、更にこれにDCAの1.0部を加えて、50℃で4時間攪拌して反応させた。実施例1と同様に後処理と分析を行なつた。DCAの変化率は97.5%で選択率は79.2%であつた。

実施例3

水分が25重量ppmのイソプロパノールの5.3部とアルミニウムイソプロポキシドの0.02部を用い、反応時間を2時間とする他は実施例1と同様に実施した。DCAの変化率は17%であり、選択率は100%であつた。アセトンの生成量はDCAの変化率と同であつた。

実施例4

水分が16重量ppmのイソプロパノールの5.1部と水分が10重量ppm以下のクロロホルム10部を用い、反応を25℃で4時間行なう他は実施例2と同様に実施した。DCAの変化率は75.8%で、選択率は95.0%であつた。DCAの変化量と同じモル数のアセトンの生成があつた。

た。モノクロルアセトンへの選択率は98.0%であつた。

参考例2で得られたモノクロルアセトンの0.67モル、塩化リチウムの0.59モル、塩化沃素の0.23モルを反応器に仕込み、これを攪拌しながら毎時0.2モルの割合で塩素ガスを2時間吹き込んだ。この間、反応液の温度を50℃に保持した。分析の結果、モノクロルアセトンの変化率は84.6%、DCAと1.1-DCAへの選択率は各々94.8%であつた。

参考例4

参考例3で、塩化沃素を0.23モルの代わりに0.15モル用いる他は参考例3と同様に反応を行なつた。モノクロルアセトンの変化率は92.4%、DCAと1.1-DCAへの選択率は各々94.3%と1.1%であつた。更に、塩素ガスを毎時0.1モルの割合で5時間吹き込む他はたれと同じ条件で反応したとき、モノクロルアセトンの変化率は96.0%、DCAと1.1-DCAへの選択率は各々94.9%と0.9%であつた。

実施例5

反応温度を61℃で反応を行なう他は実施例4と同様に実施した。DCAの変化率は98.1%で、選択率は86.3%であつた。アセトンの生成量は0.99部であつた。

参考例1

1.38モルのアセトン、1.23モルの塩化リチウム、0.26モルの塩化沃素を反応器に仕込み、これを攪拌しながら毎時0.8モルの割合で塩素ガスを3時間吹き込んだ。この間、反応液の温度を50℃に、圧力を常圧に保持した。反応液の組成分析はガスクロマトグラフィーによつて行なわれた。未反応アセトン及びモノクロルアセトンの量は8.9%で、残りの生成物の内、84.3%がDCAであり、1.0%が1.1-DCAであつた。

参考例2

0.69モルのアセトンを30℃に保ちながら、その中に塩素ガスを毎時0.27モルの割合で吹き込んだ。反応液をガスクロマトグラフィーによつて分析した。アセトンの変化率は21.6%であつ

参考例5

反応温度を70℃にする他は参考例3と全く同様の反応を行なつた。モノクロルアセトンの変化率は92.8%、DCAと1.1-DCAへの選択率は各々、93.5%と1.3%であつた。

実施例6

水分含量が30重量ppm以下のイソプロパノールの5.3部に触媒としてアルミニウムイソプロポキシドの0.02部を加え、これに参考例1, 3, 4¹²で得られたDCAの1部を加え、50℃で2時間攪拌し、反応させた。分析のため、水を加えて、アルミニウムイソプロポキシドを分解させ、ガスクロマトグラフィーによつて反応液の組成分析を行なつた。DCAの変化率は17%であり、そのDCPへの選択率は100%であつた。DCPと等モルのアセトンの生成があつた。反応液からは蒸留によつてアセトンとイソプロパノールが回収され、更に精留によつてアセトンとイソプロパノールが分離された。分離したアセトンは参考例1～5に用いられた。

(参考文献)

公開特許公報昭54-130511号、同55-2647
号、公告特許公報昭49-34962号、U.S.P.-
2779,801。

手続補正書(自発)

昭和62年7月8日

特許庁長官 小川邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第131638号

2. 発明の名称

1. 3-ジクロル-2-プロパンールの製造法

特許出願人 旭化成工業株式会社

3. 補正をする者

事件との関係: 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 世古真臣



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



5. 補正の内容

- (1). 明細書第13頁第2行目と第3行目の間に「参考例3」を挿入する。
- (2). 同、第13頁第10行目「%であつた。」を「%と1.2%であつた。」と補正する。
- (3). 同、第13頁第17行目「……吹込む他はたれと同じ条件で」を「……吹き込む他はこれと同じ条件で」と補正する。

以上